

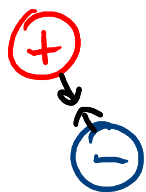
Глава 9. Молекулы

9.1. Химическая связь

За хим. связь отвечают только внешние электроны.

Хим. связь

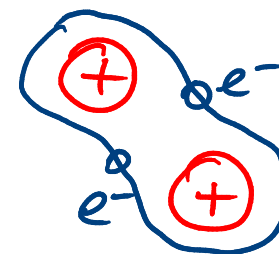
Ионная



Определ. силами
притяжения м/у
разноим. зарядами

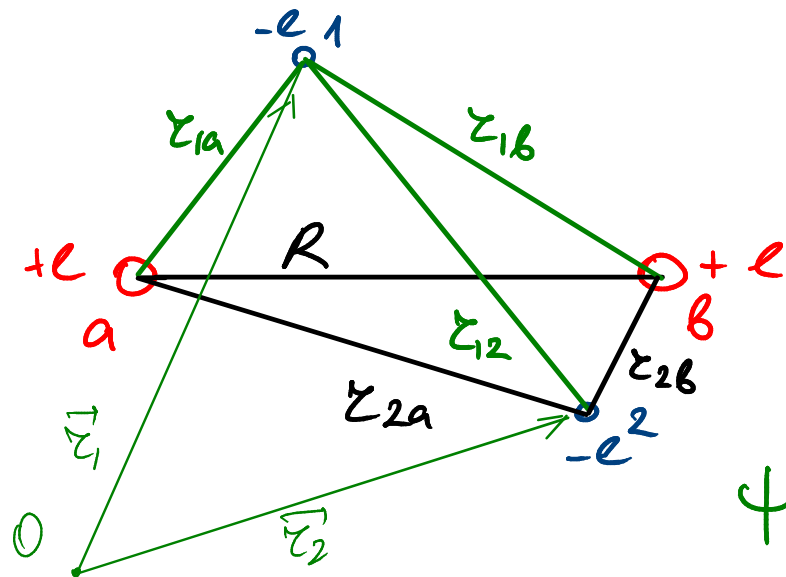
Дипольн. мом. молекул
 $\vec{p} \neq 0$

Ковалентная



вал. электроны еви.
обобщили и силы
возникают из-за обмена эл-нами
м/у атомами - обменная в-е,
 $\vec{p} = 0$

Молекула H_2 - простейший пример ковал. связи,



Пот. энт.:

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{e^2}{r_{1a}} - \frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} - \frac{e^2}{r_{2b}} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} \right]$$

Волн. ф-я (орбиталь-коорд. часть в.ф.):

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{В прил. Борн-Дирака})$$

\downarrow \downarrow
 коорд. 1^{го} и 2^{го} ядра ядра неподвижны

$\psi = \psi(1, 2)$

Метод лямбда-комб-атомн. орбиталей (ЛКАО) -

В кванте 1^{го} приближ-

$$\psi = \sum_i C_i \prod_j \psi(j) \quad \text{— орбиталь (1 эл)}$$

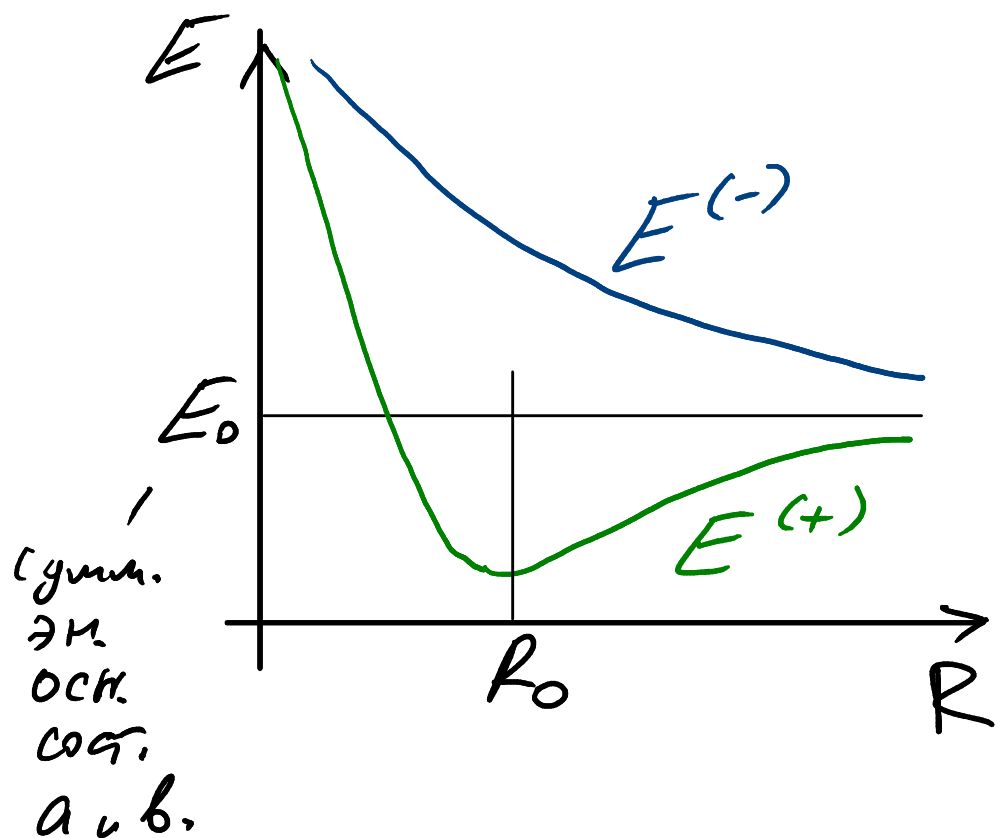
В нашем случае:

$$\psi^{(+)} = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad \text{— симм.}$$

$$\psi^{(-)} = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \quad \text{— антисимм}$$

ψ_a, ψ_b — орбитали атомов a и b,

эти перестановки
эл-нов



$E^{(-)}$ соотв $\psi^{(-)}$
 $E^{(+)}$ соотв $\psi^{(+)}$

Особенности:

- 1) Уровень E_0 расщепляется на 2.
- 2) Э-е молекулы возможно только при симм. коорд. части волн. ф-и
 $\psi = \psi^{(+)}$

Полная волн. ф-я с учетом спина: $\Psi(1,2) = \psi(1,2) \underline{\mathcal{J}(1,2)}$

④ $\mathcal{J}(1,2)$ - спинор.

Принцип Паули
+
Неразличимость
электронов

} \Leftrightarrow

$$\underline{\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)}$$

Т.о. в молекуле $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$

$$\psi(1,2) = \psi(2,1), \text{ т.к. } \psi = \psi(+)$$

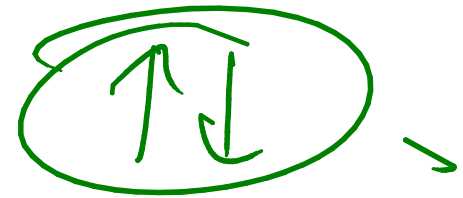
$$\cancel{\psi(1,2)} \mathcal{J}(1,2) = -\cancel{\psi(2,1)} \mathcal{J}(2,1)$$

$\psi(1,2)$

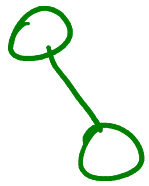
$$\Rightarrow \underline{\int(1,2) = -\int(2,1)}$$

В молекуле $\int(1,2)$ — антисимм. \Rightarrow
спины эл-нов в молекуле $\uparrow\downarrow$
противоположно напр.

\Rightarrow Образование молекулы возможно только
при сдв-и атомов, вал. эл-ны 105 ,
имеют анти // спины



9.2. Энергетический спектр молекул



Факторы, влияющие
на энергетический состав
молекулы

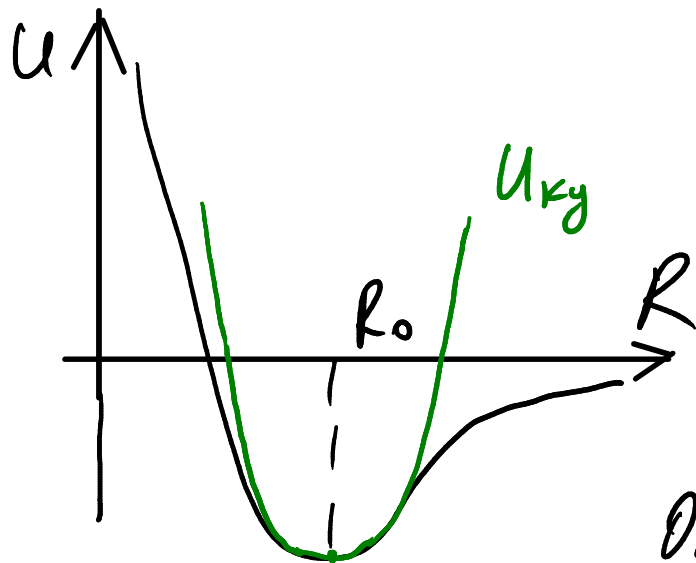
- 1) Вращательное движение всей молекулы как целого
- 2) Колебательное движение атомов относительно друг друга
- 3) Изменение электронной структуры молекулы

$$E = E_e + E_v + E_r$$

↙ ↓ ↘

электронная энергия колебательная энергия вращательная (ротационная) энергия

Рассм. пот. энт. в-е 2^х атомов.



Вблизи $R = R_0$

$$U \approx U_{кy} = \frac{\alpha x^2}{2};$$

кбери
уи-
эи.

$$x = R - R_0$$

α - некий коэффициент жесткости

Обозн: $\omega_{\text{с}} = \sqrt{\alpha/m} \Rightarrow U \approx \frac{m \omega_{\text{с}}^2 x^2}{2}$

Стая VШ: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m \omega_{\text{с}}^2 x^2}{2} \right) \psi = E_{\text{с}} \psi$

уре кв. урав. осциллятора.

E_{20} реш-е удовл. всем требованиям для волн. ф-ч

чрч

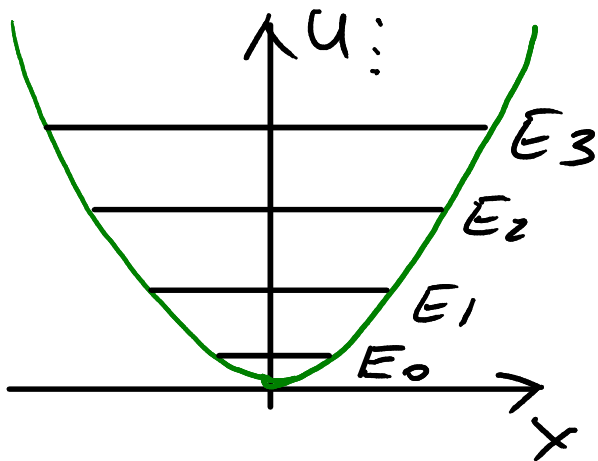
$$E_{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\nu}; \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

колебательная э.т.

ν - колеб. кв число

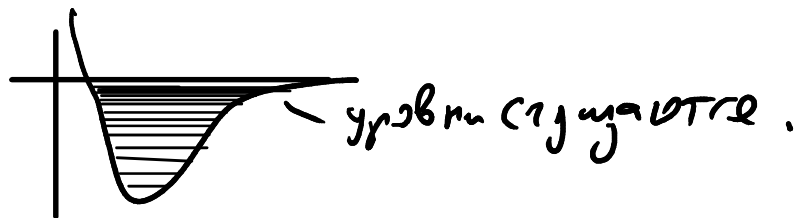
При отбора (для оптич. перех):

$$\Delta \nu = \pm 1 \iff \text{Зинсера Планка}$$



$\exists E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\nu}$ - т.т. нулевые колебания \iff Принцип неопределенности

В реальной молекуле:



Вращательная энергия

В кв. мех. для молекул

$$\underline{L^2 = \hbar^2 J(J+1)}$$

J - квант. число полного
мех. мом. молекулы.

Рассм. сист. с мом. инерции I
и угл. ср. ω_z и мех. мом. L

\Rightarrow кин. эн.

$$\underline{E_z = \frac{I\omega_z^2}{2} = \frac{L\omega_z}{2} = \frac{L^2}{2I}}$$

отн.
у.м.
мом.

$$\boxed{E_z = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

Из опыта и теории:

$$\Delta E_z \ll \Delta E_\sigma \ll \Delta E_e$$

⋮



E_e' —————



E_e'' —————



9.3. Оптические спектры молекул

Атомные спектры — линейчатые

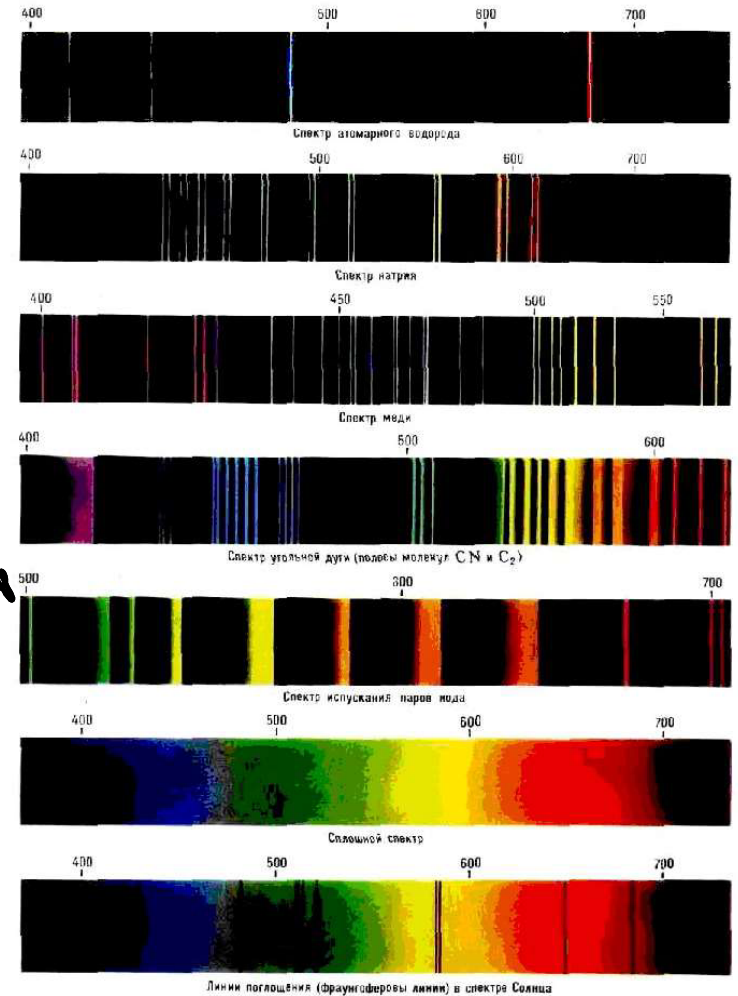
Молек. спектры — полосатые

— сост. из полос, резких

с одного края и размытых

с другою

⊗ при набл. в прибор со ср-
разр. слособно свю,



При наблюдении в прибор с высокой разр. способностью

\neq колеса - набор линий.

Линии образуют серии (системы / группы) колос.

В простейшем случае 2х атом. мол. :

Рассм. переход из сост. 1 в 2 с изм. гирома

$$\begin{aligned} \hbar\omega = \Delta E_e + \Delta E_{\gamma} + \Delta E_z = E_e' - E_e'' + (\gamma' + \frac{1}{2}) \hbar\omega_{\gamma}' - \\ - (\gamma'' + \frac{1}{2}) \hbar\omega_{\gamma}'' + \frac{\hbar^2 y'(y'+1)}{2I'} - \frac{\hbar^2 y''(y''+1)}{2I''} \end{aligned}$$

$I' \neq I''$; $\omega_{\gamma}' \neq \omega_{\gamma}''$ т.к. изм. конф. атом.

$$\Delta E_e \gg \Delta E_s \gg \Delta E_z$$

\Rightarrow при слабых возм. — шум ΔE_z
 при более сильн. — шум ΔE_s и ΔE_z
 при сильных — $\Delta E_e, \Delta E_r, \Delta E_z$.

9.4. Вращательные (ротационные) уровни

$$\hbar\omega = \Delta E_z = \frac{\hbar^2 y'(y'+1)}{2I} - \frac{\hbar^2 y''(y''+1)}{2I},$$

Правила отбора. $\Delta J = \pm 1$.

Здесь $I' = I'' = I$
 т.к. возм. слабое
 и только чол.
 не шум.

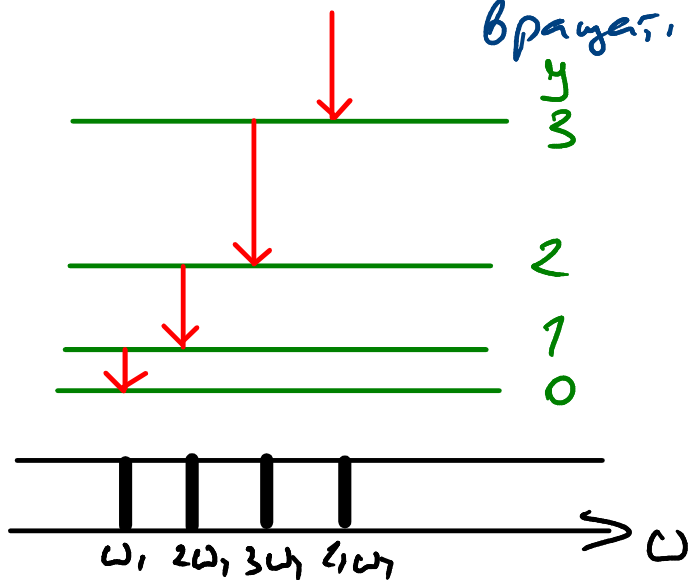
$$\left. \begin{array}{l} y' = y+1 \\ y'' = y \end{array} \right\} \omega = \frac{\Delta E_z}{\hbar} = \left(\frac{\hbar}{2I} \right) \left((y+1)(y+2) - y(y+1) \right) =$$

$$= B (y^2 + 2y + y + 2 - y^2 - y) = 2B(y+1)$$

$$B = \frac{\hbar}{2I}$$

$$\omega = \omega_1 (y+1) \quad | \quad y = 0, 1, 2, \dots \quad \omega_1 = 2B$$

Вращат. спект.



Спектр
звездчатый тип

В диапазоне ИК.

9.5. Колебательно-вращательные уровни

Корр-я м.м.
не изм.

$$\hbar\omega = \Delta E_{\nu} + \Delta E_r = \hbar\omega_{\nu}(\nu' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega_{\nu}(\nu'' + \frac{1}{2}) + \\ + \frac{\hbar^2 y'(y'+1)}{2I} - \frac{\hbar^2 y''(y''+1)}{2I}.$$

При отбры: $\Delta y = \pm 1$; $\Delta \nu = \pm 1$;

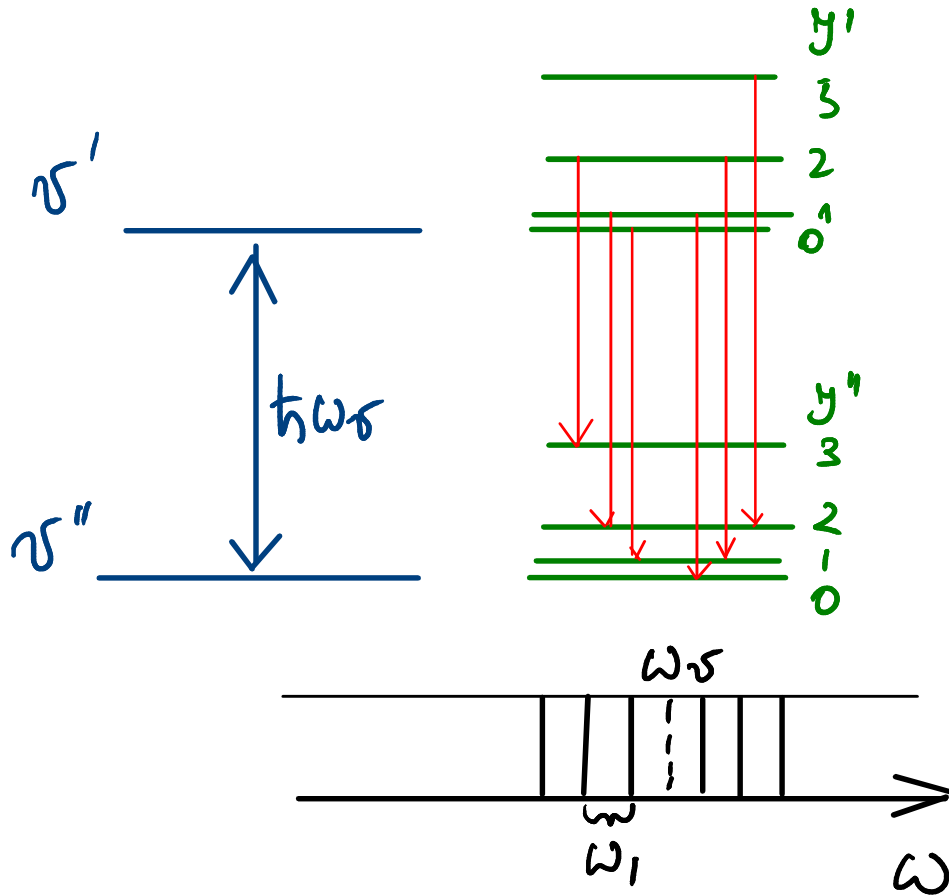
\Leftarrow $\nu' > \nu''$ Варианты: а) $y' > y''$. $\omega = \omega_{\nu} + 2B(y+1)$
 $y = 0, 1, 2, \dots \Rightarrow \omega = \omega_{\nu} + 2B \cdot k, k = 1, 2, 3, \dots$

б) $y' < y''$. ($y'' = y$; $y' = y-1$) $\Rightarrow \omega = \omega_{\nu} + B(y(y-1) - y(y+1)) =$
 $= \omega_{\nu} + B(y^2 - y - y^2 - y) = \omega_{\nu} - 2By; y = 1, 2, 3, \dots,$
 $\Rightarrow \omega = \omega_{\nu} - 2B \cdot k, k = 1, 2, 3, \dots$ ($y \neq 0$)

ν

⇒

$$\omega = \omega_0 \pm 2Bk = \omega_0 \pm \omega, k \mid k \in \mathbb{N}$$



Полоса соот. ω_0

Собственные

Симм. отн. $\omega \in \omega_0$

Линии, отст. от ω_0 на ω_1

на ω_1

Линии $\omega \in \omega_0 - h\omega_1$

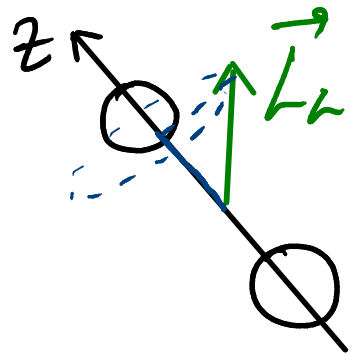
Из-за члн вращет. и колеб. переходов возможно
только у молекул с не 0 дипольным моментом.

\Rightarrow колеб. и вращ. спектры — только у
гетероатомных молекул.

9.6 Электронно-колебательные полосы

Классиф-я эл. сост. 2^x атомн. мол.

Э выделенные колеб.



Орб. мом. молекул \Leftarrow

— прямая соединяет
центры атомов.

\vec{L}_z прецессирует вокруг этой качре,

Согр. сд. прехзэ $L_{L2} = m_L \cdot h$; $m_L = \underline{-L, \dots, L}$.

В эл. поле сдсг, с разным знаком m_L - элевв.

Т.е. сдсг. с одинаковыми $|m_L|$ - одинаковые энерг.

$\Rightarrow L = |m_L| = 0, 1, 2, \dots, L$ -

- это квант, сдг. эл. сдсг,

Обозн. сдсг-н; $\{L\}$

$z = 2S + 1$

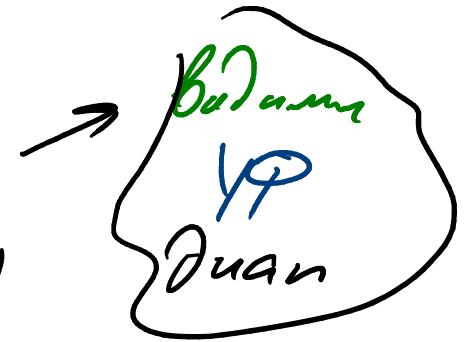
| | | | | | |
|---------|----------|-------|----------|--------|----------|
| L | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $\{L\}$ | Σ | Π | Δ | Φ | Γ |

3Π

$L = 1$
 $S = 1$

Рассм. переход, зигр. эл. комп. м.:

$$\omega = \frac{\Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_z}{\hbar} = \omega_0 + \frac{\Delta E_z}{\hbar}$$



ω_0 - частота эл. комп. и колеб. Вуз-а.

Структура полосы:

$$\omega = \omega_0 + \frac{\hbar}{2I'} y'(y'+1) - \frac{\hbar}{2I''} y''(y''+1)$$

$I' \neq I''$, т.к. асим. эл. комп.

$$\Rightarrow \omega = \omega_0 + B' y'(y'+1) - B'' y''(y''+1), \text{ где } B^{(1)} = \frac{t}{2I^{(1)}}.$$

Проверка отбора: разрешен $\Delta J = 0$ (~~$y = 0 \rightarrow y = 0$~~)

$$\Delta J = \underline{0, \pm 1} \quad (\text{ ~~$y' = 0 \rightarrow y'' = 0$~~)}$$

3 варианта \Rightarrow 3 ветви энергии

Ветви спектра

1. P-ветвь (положительная) $\Delta y = +1$

$$y'' - y' = 1 \Rightarrow y' = y'' - 1 ; y'' = k ; y' = k - 1$$

$$\Rightarrow \omega = \omega_0 + B' (k-1) k - B'' k (k+1)$$

$$\omega = \omega_0 + (B' - B'') k^2 - (B' + B'') k , k = 1, 2, 3, \dots$$

2. Q-ветвь (нулевая) $\Delta y = 0 ; y' = y'' = k ;$

$$\Rightarrow \omega = \omega_0 + B' k (k+1) - B'' k (k+1) = \omega_0 + (B' - B'') (k+1) k$$

$$\omega = \omega_0 + (B' - B'') k^2 + (B' - B'') \cdot k , k = 1, 2, 3, \dots$$

3. R-верба (отпрыгив.) $\Delta y = -1$; $y'' - y' = -1$;

$$y' = k; y'' = k-1$$

$$\Rightarrow \omega = \omega_0 + B' k(k+1) - B''(k-1) \cdot k$$

$$\omega = \omega_0 + (B' - B'')k^2 + (B' + B'')k, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

